

미분탄 화력발전소 플라이 애쉬의 포졸란 특성에 관하여

장복기[†] · 김윤주

전남대학교 신소재공학부

*동신대학교 신소재공학부

(2003년 2월 24일 접수; 2003년 6월 25일 승인)

Pozzolanic Properties of Fly Ash from a Coal Fired Power Plant

Pok-Kie Chang[†] and Yun Ju Kim

Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received February 24, 2003; Accepted June 25, 2003)

초 록

포틀랜드 시멘트 양(중량)을 플라이 애쉬로 50 wt%까지 치환한 페이스트, 모르타 내지 콘크리트 시편을 만들어 플라이 애쉬가 모르타/콘크리트의 온도, 자유석회량 및 강도 등에 미치는 영향을 조사하였다. 페이스트의 수화열을 측정하여 환산식에 따라 일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 경우와 비교할 때, 플라이 애쉬를 50 wt% 함유한 콘크리트의 양생 7일 온도(상승)는 약 45% 저하되었다. 전자의 경우 온도 상승은 33.4°C이며 후자의 경우는 18.7°C였다. 한편 철근 콘크리트의 제조에 사용되는 시멘트의 플라이 애쉬 함유량은 철근부식의 방지를 위하여 30 wt%를 초과하지 않는 게 바람직하다. 플라이 애쉬를 혼합한 콘크리트의 강도가 순수 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 강도보다 양호하기 위해서는 양생기간이 28일 이상 되어야 한다. 그리고 플라이 애쉬 50 wt%를 함유 한 시멘트를 가지고도 360 kg/cm² 이상의 28일 강도를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Cement paste, mortar or concrete specimens, substituting the content of Portland cement with fly ash up to 50 wt%, were prepared to investigate the effect of fly ash on the temperature, free lime content and strength etc. of mortar/concrete. Being compared with the concrete made of ordinary Portland cement, temperature increment of the concrete containing 50 wt% fly ash reduced, according to appropriate conversion formula, to about 45% at the 7 days curing time: the temperature increment of the former amounted to 33.4°C, while that of the latter only to 18.7°C. On the other hand, it is better to control the content of fly ash in the cement that is used for reinforced concrete not to exceed 30 wt%. In this study, more than 28 days curing time is necessary in order that the strength of concrete made of fly ash cement will be higher than that of pure Portland cement. In addition, 28-days concrete strength higher than 360 kg/cm² could be easily achieved even with 50 wt% fly ash cement.

Key words : Fly ash, Concrete temperature, Free lime, Microstructure, Strength

1. 서 론

화력발전소에서 부산되는 석탄회(coal fly ash)는 석회와 반응하여 포틀랜드 시멘트의 수화물인 CSH(xCaO·SiO₂·yH₂O)를 생성하는 포졸란 특성때문에 폐기물 재활용 차원에서 뿐만 아니라 콘크리트의 물성향상을 위하여 (플라이 애쉬) 시멘트^{1,2)} 및 콘크리트 혼합재료³⁻⁶⁾ 사용되며, 그 활용량이 점차 증가하고 있는 추세이다. 플라이 애쉬를 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합재로 사용할 경우 시멘트의 수화열이 그만큼 저하되기 때문에 플라이 애쉬의 사용은

매스 콘크리트의 제조에 적합하다. 또 플라이 애쉬는 구형이기 때문에 콘크리트의 유동성을 향상시키며, 포틀랜드 시멘트의 수화 시 생성되는 석회와 반응하여 수화물을 형성해서 콘크리트 조직의 치밀화에도 기여한다.⁷⁻⁹⁾ 한편 약점으로서서는 느린 포졸란 반응으로 콘크리트의 초기 강도가 부진함을 들 수 있다. 그리고 포졸란 반응으로 석회(free lime)가 반응·소모되기 때문에, 철근콘크리트 경우는 철근의 산화방지와 관련해서 그 혼합량을 제한할 필요가 있다.⁹⁾

플라이 애쉬 시멘트 또는 일반 콘크리트 혼합재로서의 플라이 애쉬에 대한 연구는 국내·외에서 활발히 수행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 특별히 매스 콘크리트에의 사용을 고려하여, KS²⁾에서 규정한 혼합량 30%를 크게 넘는 양을 사용해서 혼합량이 (콘크리트의) 수화열,

[†]Corresponding author : Pok-Kie Chang
E-mail : pkchang@chonnam.ac.kr
Tel : +82-62-530-1706 Fax : +82-62-530-1719

Table 1. Chemical Composition and Physical Property of Raw Materials

Raw Mat.	Chemical composition								S ³⁾ (cm ² /g)	Density (g/cm ²)	
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O ¹⁾	SO ₃	Ig.loss ²⁾			Total
FA	2.64	55.96	22.82	1.94	6.03	5.02	—	4.62	99.03	4550	2.39
OPC	62.66	20.04	5.71	1.72	2.68	1.13	2.54	2.74	99.22	4530	3.17

¹⁾Na₂O + K₂O

²⁾Ignition loss at 1000°C

³⁾Specific surface area according Blaine value (KS L 5106)

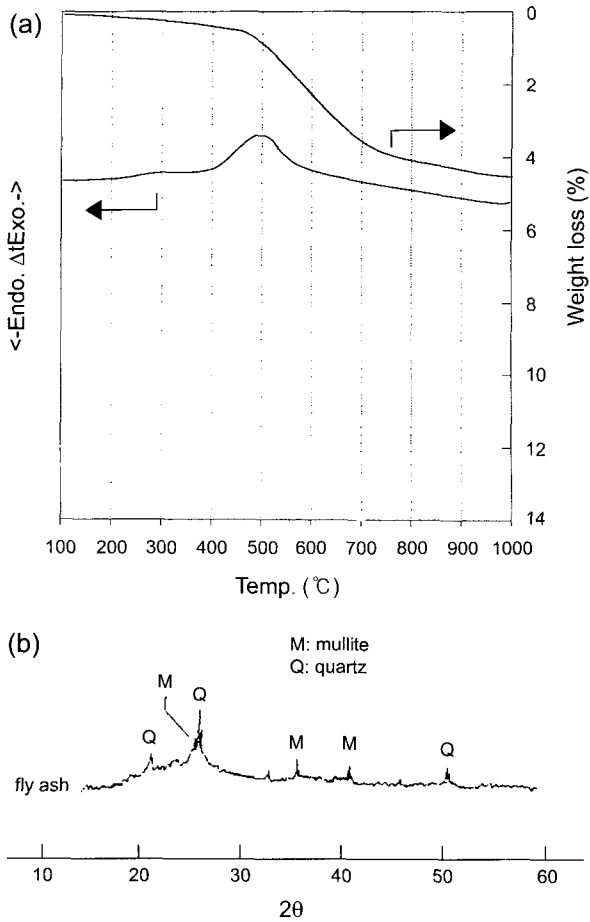
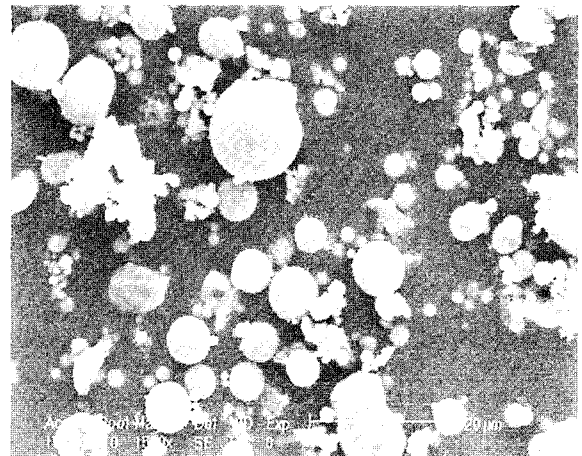
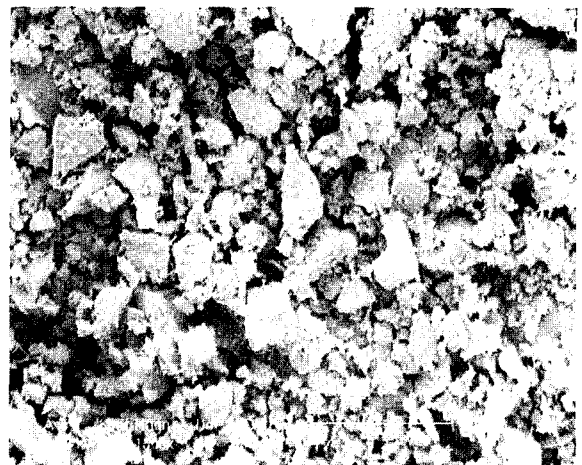


Fig. 1. DTA (a) and XRD (b) diagram of the fly ash.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs of the fly ash (a) and the Portland cement (b) powder.

유동성, 철근부식 방지를 위한 차원의 석회도 및 강도 등에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 실험에서 사용한 보통 포틀랜드 시멘트와 플라이 애쉬의 화학조성 및 물성을 Table 1에 표시하였다. 플라이 애쉬는 400메쉬 체(37 μm)를 통과한 미분말을 사용하였다. 그리고 Fig. 1의 XRD 분석결과를 보면, 플라이 애쉬는 주로 장석질(2θ=22~28)의 유리상으로 되어 있으면서

또한 결정상의 규산(quartz) 및 mullite를 미량 함유하고 있다. 또 DTA/TGA 결과(Fig. 1)를 보면, 500°C 부근에서 미연탄소의 연소로 보이는 발열피크가 나타나며, 이때 약 4.5%의 무게감량을 확인할 수 있다. Fig. 2의 SEM 사진은 구형을 하고 있는 플라이 애쉬 분말을 보여 주는데, 이러한 플라이 애쉬의 입형은 물과의 반죽물(물탈 또는 생콘크리트)에서 'bearing' 효과를 나타내어 반죽물의 유동성을 좋게 한다고 알려져 있다.

2.2. 실험방법

플라이 애쉬의 혼합량에 따른 시멘트 수화열의 변화관계를 KS L 5121에 의거하여 측정하였고 일정기간 양생한 시편들에 내재하는 자유석회의 양(석회도)은 열분석법으로 Ca(OH)₂량을 정량하여 CaO로 환산하였다. 시멘트 반죽물의 점도는 회전점도계(Rion Co.의 Viscotester VT-04)로 측정하였고 유동특성(전단응력-전단속도 관계)은 Janke & Kunkel Co.의 Euro-ST P CV형 점도계를 사용하여 측정했다. 모르타의 미세(기공)구조분석은 수은압입법(Micrometrix Co.의 Autopore 9200)으로 수행하였으며, 또 플라이 애쉬가 콘크리트 강도에 미치는 영향은 KS F2405에 따라 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수화열

플라이 애쉬의 함유량에 따른 시멘트 수화열량의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 잘 알려진 바와 같이, 포틀랜드 시멘트나 콘크리트에 플라이 애쉬를 혼합하면, 콘크리트의 온도를 효과적으로 낮출 수 있다.

시멘트 수화열(H)에 따른 콘크리트의 온도상승(T_c) 사이의 관계는 콘크리트의 양생이 단열적(adiabatic)으로 진행된다고 가정했을 때, 다음식으로 주어진다.

$$T_c = C \cdot H / \{c_1(C + A) + c_2 \cdot W\}$$

위의 식에서 c₁과 c₂는 각각 시멘트/골재의 비열과 혼합수의 비열, C와 A 그리고 W는 각각 콘크리트 1 m³당 시멘트, 골재 및 혼합수의 양이다. Fig. 3의 자료에 따라 콘크리트의 온도를 계산하면, 플라이 애쉬를 함유치 않은

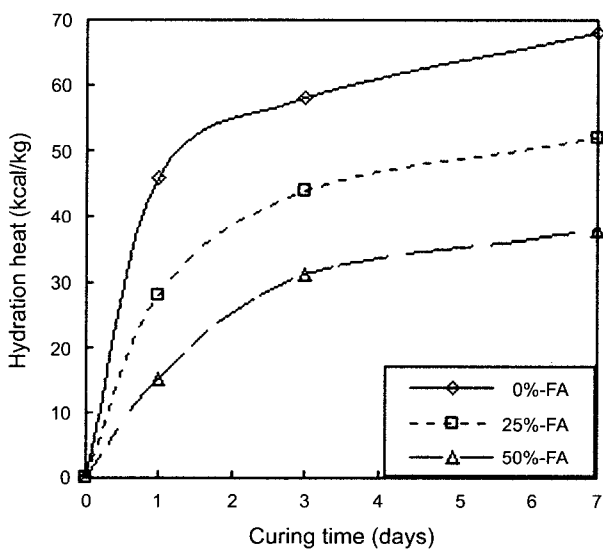


Fig. 3. Hydration heat of binders containing different amount of fly ash.

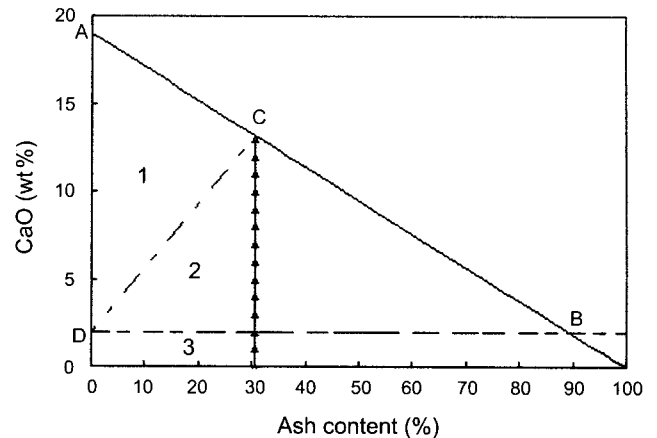


Fig. 4. Free CaO content available in the Portland cement-fly ash binder.

1. available CaO, 2. CaO exhausted through Pozzolanic reaction, and 3. CaO for corrosion protection.

경우는 7일 후에 33.4°C의 온도 상승을 경과한다. 반면에 50 wt%의 플라이 애쉬를 혼합한 콘크리트 온도는 18.7°C 만 상승될 따름이다. 위의 수치는 C=300 kg/m³, A=1,900 kg/m³, W=170 kg/m³ 그리고 c₁과 c₂는 각각 0.2 및 1.0 kcal/°C로 가정하고 계산한 값이다.

3.2. 자유 석회

철근 콘크리트가 항상 일정량의 자유 석회(free lime)를 함유하는 것은 철근의 부식(산화)을 방지하는 차원에서 결정적으로 중요한 요건이다. 이론적으로 보통 포틀랜드 시멘트는 수화하면서 약 19 wt%의 자유 (생)석회에 해당하는 소석회(Ca(OH)₂)를 생성한다. 그리고 철근의 산화를 방지하기 위하여 필요한 최소의 자유 석회량은 2 wt%라고 한다(Fig. 4D).⁹⁾ 따라서 플라이 애쉬를 함유한 시멘트에서 포졸란 반응을 위해 사용될 수 있는 자유 석회의 최대량은 17 wt%이며 이는 포틀랜드 시멘트로 환산하여 89 wt%(Fig. 4B)에 상당하는 양이다.

플라이 애쉬(SiO₂)가 Ca(OH)₂와 반응하여 생성하는 수화물을 3CaO · 2SiO₂ · nH₂O라 하면, 1 g의 CaO가 0.72 g의 SiO₂와 반응하는 셈이다. 따라서 플라 애쉬 중 56% (SiO₂)가 수화반응을 할 수 있는 반응성 성분이고 그 가운데 50%가 실제로 반응을 한다고 가정하면, 포졸란 반응을 하는 총 플라이 애쉬의 양은 플라이 애쉬 시멘트로 환산하여 30.5 wt%에 해당한다(Fig. 4C점). 즉, 철근 콘크리트의 제조에 사용되는 시멘트의 플라이 애쉬 함유량은 이론적으로 30.5 wt%를 넘지 않아야 한다-Fig. 4의 C점에서 'available CaO'의 양은 0%이다.

플라이 애쉬(F)의 혼합량에 따른 시멘트 경화체(W/C=0.40; W는 물, C=F+P, P: 포틀랜드 시멘트)의 자유 석회량 변화관계를 Fig. 5에 도시하였다. 플라이 애쉬를 함유

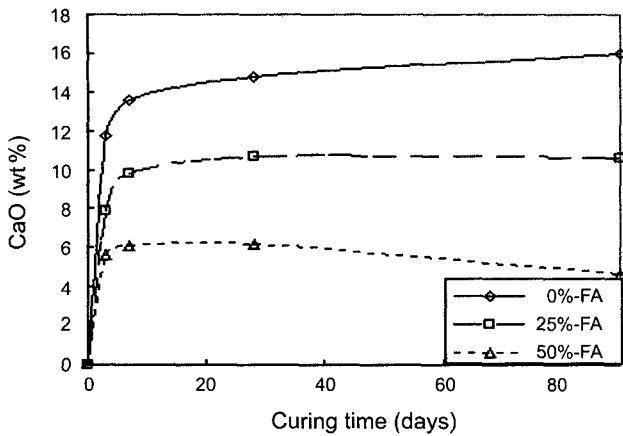


Fig. 5. Free CaO content of mortars containing different amount of fly ash.

치 않은 시멘트 경화체는 양생기간이 경과할수록 자유 석회 양이 증가하는 반면에 플라이 애쉬를 50 wt% 함유한 시멘트 경우는 양생기간 30일 때 이미 자유 석회량이 감소하고 있다. 이는 양생기간 30일 이후부터는 포틀랜드 시멘트의 수화반응(자유 석회의 생성)보다 포졸란 반응이 더 빨리 진행됨을 의미한다. 그리고 플라이 애쉬 50 wt%의 시멘트 경화체에 있어서는 Fig. 5에서 외삽법으로 추정하면, 양생기간 200일 즈음에 자유 석회량이 2 wt% 이하로 감소하게 된다. 즉, 포졸란 반응이 200일 이상 지속되는 콘크리트 경우에는 철근의 산화방지를 위해서 플라이 애쉬 50 wt% 혼합은 불가할 것으로 판단된다.

3.3. 유동 특성

플라이 애쉬는 구형의 모양을 하고 있어서 굳지 않은 모르타나 콘크리트 내에서 'bearing' 작용을 하며, 따라서 플라이 애쉬를 함유한 반죽물은 그 유동성이 향상된다고 알려져 있다. Fig. 6에 시멘트 반죽물의 점도-농도 관계를 도시하였다. 반죽물의 농도(반죽물 내 시멘트 C의 양)는 체적률로 표시하였다. 그림을 보면, 플라이 애쉬의 양이 많은 시멘트-물 계일수록 같은 농도(시멘트량)일 때 점도가 낮아짐을, 즉 유동성이 좋아짐을 그리고 점도가 무한대로 되는 임계농도는 다소 커짐을 알 수 있다. 점도-농도 관계를 나타내는 일반식 $\eta_r = \{1 - (f/f_c)\}^{-K} \cdot f$ (Fig. 6)에서 F-0%의 경우 $K=0.50$ 이고 $f_c=0.51$ ($W/C=0.30$)이었다. 또 F-25% 및 F-50%의 경우는 f_c 값이 각각 0.56 ($W/C=0.25$)와 0.59 ($W/C=0.23$)이었다. 여기서 η_r : 상대점도, f_c : 임계 체적농도(critical volumetric fraction), f : 입의 체적농도, K : 상수, F-0% : F=0 wt%인 시멘트 반죽물, F-25% : F=25 wt%인 반죽물, F-50% : F=50 wt%인 반죽물을 각각 뜻한다.

Fig. 7은 물의 양이 $W/C=0.40$ (감수제 1.5 wt% 함유)으로 일정한 각 시멘트 반죽물의 유동성(전단응력-전단속도 관계)을 나타낸 그림이다. Fig. 7에서는 W/C 가 일정하르

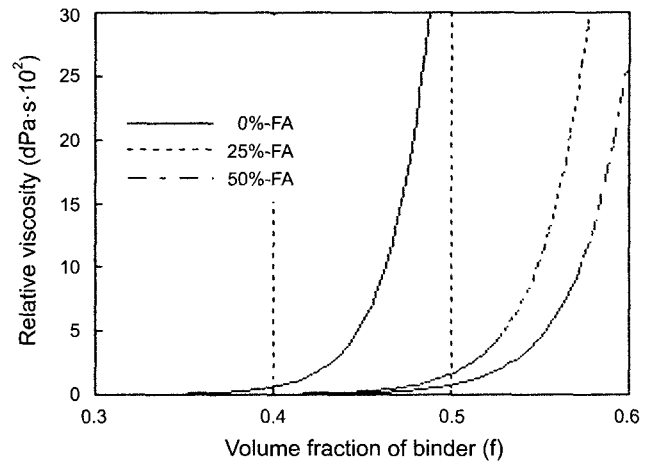


Fig. 6. Relative behavior of pastes containing different amount of fly ash.

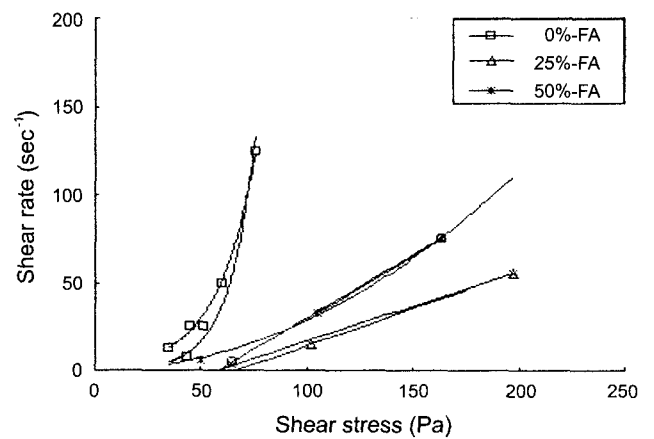


Fig. 7. Rheological behavior of pastes containing different amount of fly ash.

로 비중이 상대적으로 작은 플라이 애쉬의 함량이 많을수록 반죽물의 농도(f)가 커진다. 그러나 포틀랜드 시멘트와 플라이 애쉬의 비중차가 작고 또 $W/C=0.40$ 일 때의 f 값이 f_c 보다 상당히 작기 때문에, 유동성에 미치는 농도(f)차의 영향은 플라이 애쉬의 'bearing' 작용에 못 미치는 것으로 판단된다. 그러나 f 가 f_c 에 근사한 조건에서는 비중이 작은 플라이 애쉬의 혼합량이 상대적으로 크게 많아져 반죽물의 유동성이 플라이 애쉬로 인하여 오히려 악화되는 것이라 사료된다.

Fig. 8에 플라이 애쉬의 혼합량에 따른 모르타 및 콘크리트의 유동성(consistence) 변화관계를 도시하였다. 모르타 경우는 조도(KS L 5111)를 그리고 콘크리트 경우는 $W/C=0.50$ (Table 2의 시편 ② 참조)인 반죽물의 슬럼프(KS F 2402)를 각각 측정하여, 이 표준시편과 같은 조도 또는 슬럼프를 나타내는 데에 소요되는 혼합수량(W/C 값)의 저감정도를 구하였다. Fig. 8의 결과를 보면, 일정유동성을 나타내기 위해 필요한 혼합수의 양이 저하된다. 그리

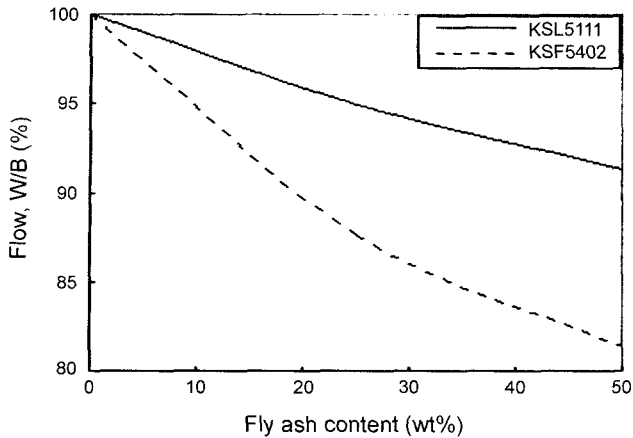


Fig. 8. Effect of fly ash content, in terms of W/C reduction. On the flow behavior of mortars according to KS L 5111 and on the slump of concretes according to KS F 5402.

고 플라이 애쉬의 이러한 감수효과는 모르타르보다는 콘크리트에서 더욱 두드러진다. 이는 모르타르의 경우 모래가 비교적 구형이고 크기와 모양이 균일해서 플라이 애쉬의 'bearing' 작용이 콘크리트에 있어서 보다 상대적으로 약한 때문이라 사료된다. 반대로 콘크리트 경우는 큰 골재들의 중력이 플라이 애쉬의 bearing 작용을 촉진하여 플라이 애쉬의 함량이 많을수록 감수효과가 상승되는 것으로 판단된다.

3.4. 강도특성

플라이 애쉬가 콘크리트 강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 2와 같은 배합의 시편을 만들었다. 포틀랜드 시멘트(P)와 플라이 애쉬(F)의 혼합량을 각각 달리 한 혼합시멘트(C=F+P)의 양은 360 kg/m³으로 일정하게 유지하고 골재의 최대 치수는 25 mm 그리고 매스 콘크리트의 온도를 고려하여 양생온도를 30°C로 하였다. 혼합수량(W)은 W/C=0.50이 되도록 하되(시편 ②, ③), 플라이 애쉬 양에 따라 ①의로 경우 다소 적게 조절하였다.

강도실험 결과를 Fig. 9에 도시하였는 바, 강도는 플라이 애쉬의 함량(F/C)이 많을수록, 또 W/P 값이 클수록 감소한다. 그러나, Table 2에서 보는 것처럼, 강도는 W/C 비와는 무관하게 보인다. 그리고 Table 2의 시편들은 플라이 애쉬를 30 wt% 이상 ①은 40% 및 ②는 50% 함유하

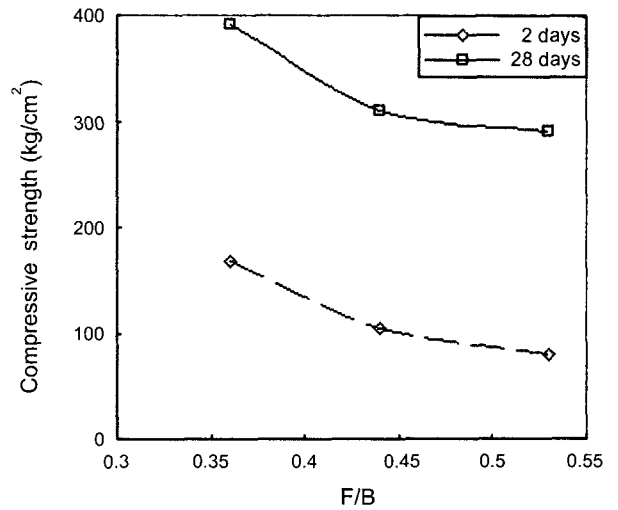
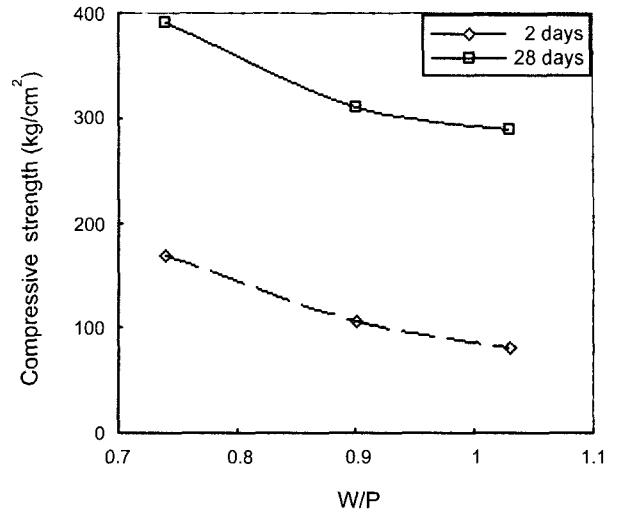


Fig. 9. Compressive strength of concretes as a function of the W/P (Water-to-Portland cement) value and of the F/B (Fly ash-to-Binder) fraction.

고 있는데, 이들은 모두 28일 강도가 360 kg/cm² 이상이다. 따라서 매스 콘크리트의 조건 하에서는 시멘트의 플라이 애쉬 함량이 50 wt%를 상회할 수 있다고 사료된다.

Fig. 10 역시 플라이 애쉬가 강도에 미치는 영향을 실험한 결과인데, 여기서는 플라이 애쉬의 함량에 따른 강도 저하를 순수 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 강도를 기준(100%)으로 하여 표시하였다. 그리고 Fig. 10의 배합에

Table 2. The Composition Modules and Strength of Concrete Mix

Sample	P (kg/m ³)	F (kg/m ³)	W (l/m ³)	F/B (=P+F)	W/P	W/B	S (kg/cm ²) ¹⁾	
							2	28
1	170	190	175	0.53	1.03	0.49	80.2	289.6
2	200	160	180	0.44	0.90	0.50	105.2	310.3
3	230	130	170	0.36	0.74	0.47	168.4	391.7

¹⁾Compressive strength after 2 and 28 days curing in 22°C water, respectively

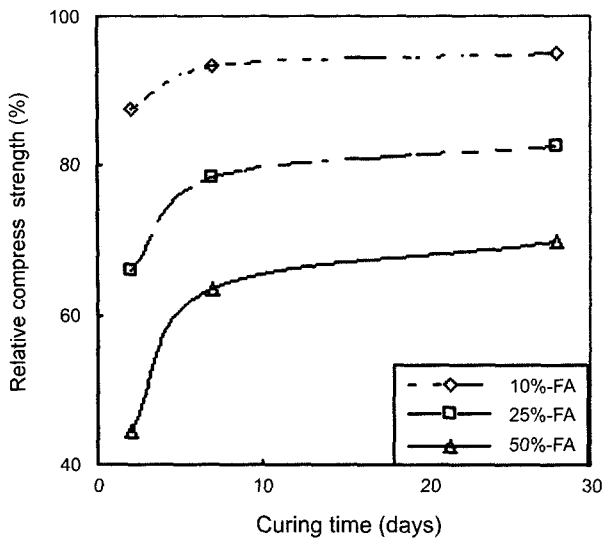


Fig. 10. Relative compressive strength of concretes as a function of F/B and the curing time at the same consistence.

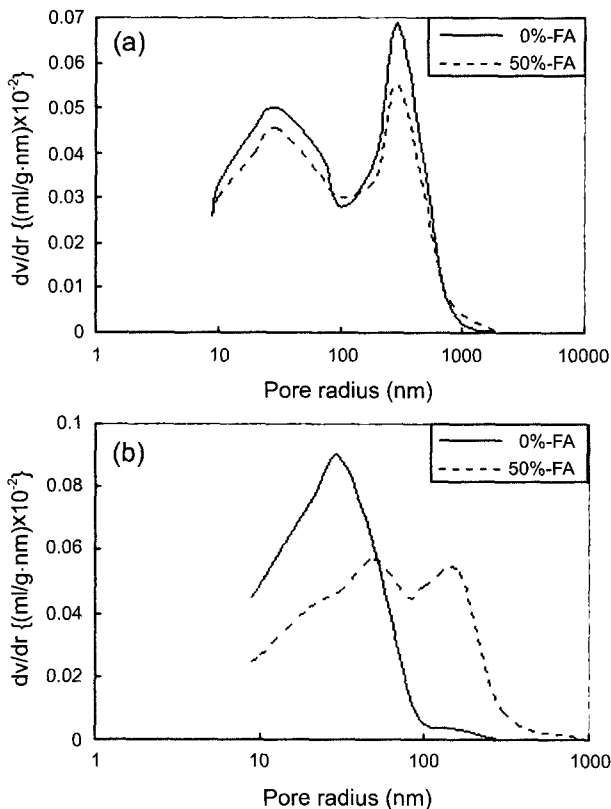


Fig. 11. Pore volume distribution curve of specimens cured 28 days (a) and 6 months (b), respectively.

서는 콘크리트 반죽물의 유동성이 일정하도록 W/C를 조절하였고, 28일 강도 350 kg/cm²의 일반 콘크리트 배합을 사용하여 상온(22°C)에서 양생하였다. 콘크리트 강도는 플라이 애쉬 함량이 많을수록 작지만 양생기간이 경과할수록 그 차이는 점차 감소하고 있다. 그러나 어느(10% 함

유) 경우도 양생 28일에 순수 포틀랜드 시멘트의 강도를 초과하지는 못한다.

Fig. 11은 W/C=0.60의 모르터에 있어서 플라이 애쉬의 양이 기공구조에 미치는 영향을 보여주는 그림이다. 양생 기간 28일 경우는 플라이 애쉬의 함유(50 wt%) 여하에 상관 없이 거의 동일한 분포를 나타내지만, 양생기간이 오래 가면 플라이 애쉬를 함유한 모르터는 순수한 포틀랜드 시멘트 모르터 보다 미세한 기공들을 많이 지니게 된다. Fig. 11(b)를 보면, 플라이 애쉬를 50 wt% 함유한 모르터는 모세관(대략 반경 0.1~1 μm 크기) 기공들이 거의 없을 정도로 치밀한 미세구조를 나타낸다. 콘크리트가 겪는 제반 화학적 침식이 모세관 기공들을 통한 유해물질들의 이동으로 인하기 때문에, 플라이 애쉬로 말미암는 이러한 미세구조의 치밀화는 콘크리트의 내구성 차원에서 매우 중요한 의미를 갖는다고 사료된다.

4. 결 론

매스 콘크리트에의 사용을 목적으로 플라이 애쉬의 포졸란 특성에 대하여 연구한 실험결과는 다음과 같다:

1. 강도물성 측면에서 플라이 애쉬의 콘크리트 함량을 50 wt%까지 높히는 것이 가능하다. 30°C 온도 하에서 플라이 애쉬 50 wt% 함유 시편의 28일 강도는 336 kg/cm² 이었다.
2. 자유석회의 잔류문제, 즉 철근부식의 안정측면에서 볼 때, 이론 및 실험적으로 예측한 결과 플라이 애쉬 함량 30 wt%까지가 바람직한 것으로 사료된다. 물론 이 양은 플라이 애쉬의 석회함량, 포졸란 반응활성 등에 따라 변할 수 있다.
3. 플라이 애쉬의 구형이 나타내는 'bearing'(감수)효과는 모르터보다는 콘크리트에서 더욱 효과적이다.
4. 양생기간이 장기화할수록 양생 동안에 플라이 애쉬의 포졸란 반응으로 콘크리트의 미세구조는 크기가 보다 작은 기공구조로 변화되어 간다. 즉, 모세관(capillary) 중심의 구조에서 sub-capillary의 치밀구조를 나타내게 된다.

REFERENCES

1. T. H. Ahn, K. B. Shim, Y. T. Kim, and S. H. Choi, "Characteristics and Hydration of the Modified Belite Cement Blended Fly Ash," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [10] 949-54 (2000).
2. KS L 5211, "Portland Fly-ash Cement," Edited in Oct. 1997.
3. P.-K. Chang and C.-H. Yoon, "A Study on the Lime Reactivity of Concrete Admixtures," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [5] 452-59 (2002).
4. KS F 4009, "Ready-mixed Concrete," Edited in Nov. 1999.
5. DIN EN 450, "Fly Ash for Concrete - Definitions, Demands and Quality Control(in Ger.)," Edited in Jan. 1995.

6. DAfStb-Richtlinie, "Use of Fly Ash according to DIN EN 450 in Concrete Building(*in Ger.*)," Edited in Sept. 1996.
7. D. S. Kim, H. H. Chung, B. B. Park, and J. S. Rho, "Fluidity Changes of Cement Paste Added Superplasticizer and Inorganic Fine Powders for Cement Admixture," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [8] 751-59 (2000).
8. K.-H. Kim, J.-J. Choi, and Y.-W. Choi, "Improvement of Properties of High Strength Concrete Using Fly Ash and Gypsum," *J. Kor. Conc. Inst.*, **11** [5] 99-105 (1999).
9. W. Manns, "Joint Use of Silica Fume and Fly Ash as Concrete Admixture(*in Ger.*)," *Beton*, **47** [12] 716-20 (1997).
10. S. H. Lee, E. Sakai, M. Daimon, and K. B. Bang, "Characterization of Fly Ash Directly Collected from Electrostatic Precipitator," *Cem. Con. Res.*, **29** 1791-97 (1999).
11. P. Schießl and R. Härdl, "Fly Ash in Concrete - A Study on the Effect and Additivity(*in Ger.*)," *Beton*, **43** [11] 576-80 and [12] 644-48 (1993).
12. H.-K. Lee, J.-Y. Im, K.-M. Lee, and B.-G. Kim, "Autogenous Shrinkage of High Performance Concrete Containing Fly Ash(*in Kor.*)," *J. Kor. Con. Inst.* **14** [2] 249-56 (2002).